

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-301714

(43)Date of publication of application : 05.12.1989

(51)Int.Cl.

C08G 73/02
C25B 3/10

(21)Application number : 63-181962

(71)Applicant : COOKSON GROUP PLC

(22)Date of filing : 22.07.1988

(72)Inventor : KATHIRGAMANATHAN

POOPATHY

ADAMS PHILIP NORMAN

QUILL KIERAN

UNDERHILL ALAN E

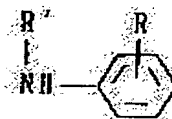
(30)Priority

Priority number : 87 8717458 Priority date : 23.07.1987 Priority country : GB

(54) CONDUCTIVE COPOLYMER AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the subject copolymer having electric conductivity, of which a thinned film is used for an electrode or the like by oxidizing a specific aniline monomer together with other aniline monomer by an oxidant which has a higher oxidation potential than that of those monomers in the presence of an acid imparting with a counter ion.



CONSTITUTION: The objective copolymer is prepared by oxidizing an aniline monomer (e.g aniline or the like) of formula I [R is, positioned at ortho or meta, H, C1-18 alkyl, C1-6 alkoxy, amino, chloro, sulfo, carboxy, hydroxy, formula II (R'' is alkyl and aryl), or the like.; R' is H, C1-6 alkyl and oryl] in the presence of one or more kinds of comonomers of other aniline monomer in formula I (e.g. anisidine, or the like) using an oxidizer (e.g. ammonium persulfate, or the like)



which has a higher oxidation potential than that of the aniline monomer in the presence of an acid HX which provides a counter ion X (X is Cl-, Br-, SO42-, BF4-, H2PO4-, etc).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-301714

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成1年(1989)12月5日

C 08 G 73/02
C 25 B 3/10

NTC

8830-4 J
6686-4 K

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全6頁)

⑭ 発明の名称 電導性共重合体及びその製造法

⑯ 特 願 昭63-181962

⑰ 出 願 昭63(1988)7月22日

優先権主張 ⑱ 1987年7月23日 ⑲ イギリス(GB) ⑳ 8717458

⑳ 発 明 者 ブーバテイ・カティル イギリス国、ミドルセックス、ノース・ハロー、サンド
ガマナタン ハースト・アベニュー、14㉑ 発 明 者 フチリップ・ノーマ イギリス国、ロンドン、ブリクストン、トレント・ロー
ン・アダムス ド、23㉒ 発 明 者 キーレン・オイル アイルランド国、コーク・ダグラス、シヤムロック・パー
ク、6㉓ 出 願 人 クックソン・グルー イギリス国、ロンドン、イー・シイ・2・ブイ、7・エ
ブ・ビーエルシー イ・ティ、グresham・ストリート、14

㉔ 代 理 人 弁理士 八木田 茂 外2名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

電導性共重合体及びその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 一般式(Ⅰ):

〔式中Rはオルト又はメタ位にあって水素、C₁-10アルキル、C₁-6アルコキシ、アミノ、クロル、ブ
ロム、スルホ、カルボキシ、ヒドロキシ基又は次
式(Ⅱ):

(但しR'はアルキル又はアリアル基である)の
基であり; R'は水素、C₁-6アルキル又はアリアル
基である)のアニリン単量体と前記式(Ⅰ)の
別のアニリン単量体の少なくとも1種との共重合
体であって、該共重合体は対イオンX(但しXは
Cl⁻, Br⁻, SO₄²⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, H₂PO₄⁻, H₂PO₃⁻,

アリアルスルホネート、アレンジカルボキシレ
ート、アレンカルボキシレート、ポリスチレンスル
ホネート、ポリアクリレート、アルキルスルホネ
ート、ビニルスルホネート、ビニルベンゼンスル
ホネート、セルローススルホネート、セルロース
サルフェート又は過フッ素化ポリアニオンである)
を含有していることを特徴とする電導性共重合体。

2 前記式(Ⅰ)のアニリン単量体とアニリン
との共重合体である請求項1記載の共重合体。

3 アニリンとo-アニシジン、m-スルファニル
酸又はo-アミノフェノールとの共重合体である請
求項1記載の共重合体。

4 o-トルイジンとo-エチルアニリン、o-フェ
ニレンジアミン又はo-アミノフェノールとの共重
合体である請求項1記載の共重合体。

5 前記式(Ⅰ)のアニリン単量体を、前記式
(Ⅰ)の別のアニリン単量体である少なくとも1
種の共単量体の存在下にアニリン単量体又は共単
量体よりも高い酸化電位を有する酸化剤を用いて
酸化し、その際この酸化は対イオンX(但しXは

Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , BF_4^- , PF_6^- , H_2PO_3^- , H_2PO_4^- , アリールスルホネート, アレンジカルボキシレート, アレンカルボキシレート, ポリスチレンスルホネート, ポリアクリレート, アルキルスルホネート, ビニルスルホネート, ビニルベンゼンスルホネート, セルローススルホネート, セルロースサルフェート又は過フッ素化ポリアニオンである)を与える酸HXの存在下で行なうか又は対イオンXを与えるために酸化した単量体に酸HXを順次添加しながら行なうことを特徴とする請求項1記載の電導性共重合体の製造法。

6. 酸化は水溶液中で行なう請求項5記載の方法。

7. 酸化剤は過硫酸アンモニウム, ジクロム酸カリウム, 過酸化水素又は塩素酸ナトリウムである請求項6記載の方法。

8. 重合は40℃以下の温度で行なう請求項6又は7記載の方法。

9. 重合は0～40℃の範囲の温度で行なう請求項8記載の方法。

10. 酸化剤の濃度はアニリン単量体の濃度の0.5～3倍の範囲にある請求項6～9の何れかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は置換アニリンとアニリン又は別の置換アニリンとの共重合によって形成される電導性共重合体及びその製造法に関する。

アニリンの重合体は長年の間知られており、即ち1世紀以上も前に、白金電極での硫酸水溶液中でアニリンを陽極酸化した最終生成物が当分野の研究者によって次第に「アニリンブラック」と呼ばれた暗緑色の沈着物であることはジャーナルオブザケミカルソサイエティ(Journal of the Chemical Society) 15,161(1862)に報告されていた。同様な結果はアニリンの塩酸溶液の陽極酸化についても得られた。アニリンと H_2O_2 又は VC_2 との化学的な酸化重合はJournal of the Chemical Society, 101, 1117, (1912)に報告されていた。この化学的な重合/酸化の主生成物はエメラルジンとして知られる線状オクタマーであ

る。

最近、その主要な反復単位としてキノンジイミン構造を有するアニリン重合体は英国特許第2151242号明細書に記載されている。他の研究者はアニリンホモ重合体も記載しており、英国特許第2169608号及び第2124635号明細書が参照される。

アニリンとビロール又は置換ビロールとの共重合体は英国特許第2184738号明細書に記載されている。

本発明者は今般共単量体が置換アニリンであるアニリン又は置換アニリンの共重合体を開発した。

それ故本発明によると、一般式(I)：



(式中Rはオルト又はメタ位にあって水素、 C_{1-10} アルキル、 C_{1-10} アルコキシ、アミノ、クロル、ブロム、スルホ、カルボキシ、ヒドロキシ基又は次式(II)：



(但し R'' はアルキル又はアリール基である)の基であり； R' は水素、 C_{1-10} アルキル又はアリール基である)のアニリン単量体と前記式(I)の別のアニリン単量体の少なくとも1種との共重合体であって、該共重合体は対イオンX(但しXは Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , BF_4^- , PF_6^- , H_2PO_3^- , H_2PO_4^- , アリールスルホネート, アレンジカルボキシレート, アレンカルボキシレート, ポリスチレンスルホネート, ポリアクリレート, アルキルスルホネート, ビニルスルホネート, ビニルベンゼンスルホネート, セルローススルホネート, セルロースサルフェート又は過フッ素化ポリアニオンである)を含有していることを特徴とする電導性共重合体が提供される。

アリールスルホネートの例はp-トルエンスルホネート, ベンゼンスルホネート, 9,10-アントラキノンスルホネート及びアントラセンスルホネートであり、アレンジカルボキシレートの例はフタレートであり、アレンカルボキシレートの例はベンゾエートである。

好ましい共重合体はアニリンとo-アニシジン、
m-スルファニル酸又はo-アミノフェノールとの共
重合体；又はo-トルイジンとo-アミノフェノール、
o-エチルアニリン又はo-フェニレンジアミンとの
共重合体である。

共重合は前記式(1)のアニリン単量体を、前
記式(1)の別の単量体である少なくとも1種の
共単量体の存在下にアニリン単量体又は共単量体
よりも高い酸化電位を有する酸化剤(oxidant)で
酸化することにより実施でき、その際この酸化は
対イオンXを与える酸HXの存在下であるいは対イ
オンXを与えるために酸化した単量体に酸HXを順
次添加しながら行なうものとする。該反応は水溶
液中で行なうのが好ましい。

酸化剤の濃度はアニリン単量体又は共単量体の
濃度の0.5~3倍の範囲にあるのが好ましい。酸
HXの濃度は0.5~4モルの範囲にあるのが好まし
い。反応は40℃以下の温度で行なうのが好まし
く、0~40℃の範囲の温度であるのがより好まし
い。

適当な酸化剤は過硫酸アンモニウム、ジクロム

酸カリウム、過酸化水素及び塩素酸ナトリウムで
ある。

前記の共重合体は種々の条件下で電気化学的に
製造できる。共重合が生起する電極は通常白金、
黒鉛、タングステン、チタン、ニオブ、ニッケル、
鉛又はインジウム-錫オキシドから形成される。

電気化学的共重合のアニオンはXに関して定義
した対イオンの何れかである。

電気化学的共重合は、溶剤中で例えばアセトニ
トリル、ジクロロメタン、クロロホルム、ニトロ
メタン、ニトロベンゼン、プロピレンカーボネー
ト、N-メチルピロリドン、スルホラン、ジメチル
ホルムアミド、ジメチルスルホキシド又はトリク
ロルベンゼン中で実施できる。溶剤中の重合はピ
リジンの如きプロトン抽出剤の存在下で行なうの
が好ましい。別法として、電気化学的重合は水性
媒質中で好ましくは水性酸性媒質中で行ない得る
が、中性又は塩基性条件もまた使用し得る。

本発明の共重合体は電導性でありそれ故薄膜技
術において、EMI/RF遮蔽材料として、静電材料と

7

して、電気クロム(electrochromic)ディスプレイ
システムにおいて、イオンセンサー及びpHセンサ
ーとして、バッテリーの電極材料として、電極の
保護被膜として及び金属イオンの選択的電着用の
電極として有用である。

本発明を次に実施例を参照して更に説明する。

実施例1

ポリ[(m-スルファニル酸)(アニリン)]-p-トル エンスルホネート共重合体の合成

ポリ(m-スルファニル酸)はきわめて水溶性で
あるので都合良くは単離し得ないことが見出され
た。m-スルファニル酸とアニリンとからなる共重
合体は単離できしかもポリ(アニリン)の高い電
導性とポリ(m-スルファニル酸)の高い溶解度と
を保持している。

共重合体の種々の製造の詳細は以下の表1に与
える。

表 1

アニリン (モル)	m-スルファニル酸 (モル)	酸化剤 (H_2O_2)(mol)	p- トルエンスルホン酸 (モル)	σ 容積 Scm^{-1}	注
0.05	0.05	100 mlの水中の 0.15	0	1.9×10^{-4}	水溶性の生成物、 再構成フィルム中の電導率 $= 1 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$
0.025	0.025	50 mlの水中の 0.075	25 mlの水中の 0.05	5×10^{-4}	水溶性の生成物
0.05	0.10	150 mlの水中の 0.225	0	3.4×10^{-4}	水溶性の生成物
0.017	0.033	40 mlの水中の 0.075	25 mlの水中の 0.05	7×10^{-4}	水溶性の生成物

9

実施例 2

ポリ[(アニリン)(o-アニシジン)]クロライド共重合体(1:1のアニリン;o-アニシジンの最初のモル比)の合成

アニリン(4.6×10^{-3} モル)とo-アニシジン(4.6×10^{-3} モル)とを 1M HCl (90ml) に溶解させ、該溶液を氷/水浴中で0.5 時間 2℃に冷却した。10mlの 1M HCl に入れた過硫酸アンモニウム (13.8×10^{-3} モル) を前記の攪拌した冷却溶液に滴加した。0.5 時間後に、暗青緑色の沈澱物が形成された。該混合物を更に1.5 時間 2℃で攪拌し、吸引濾過し、濾液が殆んど無色となるまで数回分の 1M HCl (100ml) で洗浄した。青緑色の生成物を40℃で24時間真空炉中で乾燥させた。容積= 1.1×10^{-1} S cm^{-1} (ディスク)。

実施例 3

ポリ[(アニリン)(o-アニシジン)]クロライド共重合体(3:1のアニリン;o-アニシジンの最初のモル比)の合成

アニリンとo-アニシジンとの原料比が3:1 であ

る以外は実施例 2 の方法と同様に該方法を反復した。得られた共重合体は容積= 3.3×10^{-2} S cm^{-1} (ディスク) を有した。

実施例 4

ポリ[(アニリン)(o-アニシジン)]クロライド共重合体(7:1のアニリン;o-アニシジンの最初のモル比)の合成

アニリンとo-アニシジンとの原料比が7:1 である以外は実施例 2 の方法と同様に反復した。得られた共重合体は容積= 3.63×10^{-1} S cm^{-1} (ディスク) を有した。

実施例 5

ポリ[(アニリン)(o-アニシジン)]p-トルエンスルホネート共重合体の合成

アニリン (0.14モル) とo-アニシジン (0.02モル) とを0.16モルのp-トルエンスルホン酸(150ml) 添加した。白色沈澱物が生成した。過硫酸アンモニウム(130mlの水中の0.16モル) を激しく攪拌しながらこれに徐々に添加した。5 分後に、該混合物はかなり濃稠化し、攪拌を更に 3 時間持続させ

1 1

てから濾過し、水洗し、100℃で真空中で一晩乾燥させた。得られた黒色粉末(17.2g) は0.29 S cm^{-1} の容積電導率を有した。

実施例 6

ポリ[(o-トルイジン)(o-エチルアニリン)]p-トルエンスルホネート共重合体(原料モル比1:1)の合成

5.4 g のo-トルイジン (0.05モル) と6.1. g のo-エチルアニリン (0.05モル) とを、激しく攪拌しながらp-トルエンスルホン酸 (19.0 g) 含有溶液100 mlに添加した。過硫酸アンモニウム (80mlの水中の22.8 g) を添加するとコーヒー色の沈澱物を分解させ、溶液は暗色化した。更に1.5 時間攪拌後に、反応混合物を吸引濾過し、水洗し、90℃で真空中で乾燥させた。

得られた暗黒褐色の粉末(11.35 g) は 1.2×10^{-4} S cm^{-1} の容積電導率を有した。

該共重合体はN-メチルピロリドンに可溶性(100 g のN-メチルピロリドン中に0.1 g) であり、暗青色溶液を生じた。1%の濃度で青緑色の懸濁液

1 2

を生じ、5%の濃度で暗緑色の懸濁液を生じた。厚さ10 μ の流延フィルムの容積電導率は 2.4×10^{-3} S cm^{-1} であった。 $10^{-7} \sim 10^{-8}$ S \square の表面電導率を有する緑色の透明フィルム(透過率10~20%) が容易に得られた。該共重合体はその構成ホモ重合体よりも溶剤流延するのが容易であることが見出された。

実施例 7

ポリ[(o-アミノフェノール)(アニリン)]p-トルエンスルホネート共重合体の合成

1.09 g のo-アミノフェノールをp-トルエンスルホン酸溶液(100ml中の22.83 g) に溶解させ、9.31 g のアニリンをこれに添加した。濃密な白色沈澱物が形成された。過硫酸アンモニウム(100ml中の25.1 g) を徐々に添加しながらこの沈澱物を機械的に攪拌し、すると沈澱物は再溶解し、溶液は暗褐色となった。該溶液を次いで50℃に加熱し、更に10分間攪拌した後に該混合物は濃厚化して泥状の緑色懸濁物を得た。該懸濁物を更に 3 時間攪拌してから濾過し、水洗し、真空中で12時間90℃で

1 3

1 4

乾燥させた。得られた緑色の粉末は $9 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ の容積電導率を有した。

実施例 8

ポリ[(*o*-アミノフェノール)(*o*-トルイジン)]*p*-トルエンスルホネート共重合体(1:1の最初の比率)の合成

5.46 g の *o*-アミノフェノールを *p*-トルエンスルホン酸溶液(100 ml の水中の 22.83 g) に添加し、微細な桃色沈殿物が得られた。激しく機械的に攪拌しながら該沈殿物に *o*-トルイジン (5.36 g) を添加した。該溶液を数分間 50℃ まで加温し、80 ml の水中の 22.82 g の過硫酸アンモニウムを滴加した。該溶液を更に 3 時間攪拌してから濾過し、水洗し、真空中で 90℃ で 12 時間乾燥させた。得られた褐色粉末(6.5 g) は $1 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ の容積電導率を有した。

実施例 9

ポリ[(*o*-フェニレンジアミン)(*o*-トルイジン)]*p*-トルエンスルホネート共重合体の合成

o-フェニレンジアミン (5.41 g) と *o*-トルイジ

ン (5.36 g) とを *p*-トルエンスルホン酸溶液(100 ml の水中の 28.53 g) に激しく機械攪拌しながら添加した。次いで該溶液を数分間 50℃ まで加温し、80 ml の水中の 22.82 g の過硫酸アンモニウムを滴加した。該溶液を更に 3 時間攪拌してから濾過し、水洗し、真空中で 90℃ で 12 時間乾燥させた。得られた暗青色の粉末(4.7 g) は $6 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ の容積電導率を有した。

実施例 10

ポリ[(*o*-トルイジン)(*o*-エチルアニリン)(*o*-アミノフェノール)]*p*-トルエンスルホネート共重合体の合成

o-トルイジン (1.11 g) と *o*-エチルアニリン (1.21 g) と *o*-アミノフェノール(1.1 g) とを激しく磁気攪拌しながら *p*-トルエンスルホン酸溶液(30 ml の水に入れた 5.7 g) に添加した。これに過硫酸アンモニウム (20 ml の水に入れた 6.9 g) を添加すると該溶液に褐色となった。次いで該溶液を数分間 50℃ にまで加温し、更に 3 時間攪拌させてから濾過し、水洗し、真空中で 12 時間 90℃ で

乾燥させた。得られた暗青色の粉末(2.6 g) は $1 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ の容積電導率を有した。

第1頁の続き

②発 明 者

アラン・エドワード・
アンダーヒル

イギリス国。グワイネツド・バンガー。フリーデツド・ロ
ード。46。メイフオード